



特 許 願 (特許法第38条第1項の(1))

昭和 49 年 1 月 28 日

特許庁長官 齋藤 英 雄

1. 発明の名称 塩化ビニル系樹脂組成物
2. 特許請求の範囲に記載された発明の数 2
3. 発 名 者 広島県大竹市西条 3 丁目 9 番 2 号 永富 登 夫
井 手 文 雄 (ほか 3 名)

4. 特許出願人 〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
電話 (272) 4321 (大代表)

(603) 三菱レイヨン株式会社
取締役社長 清水 孝三郎

5. 代 理 人 〒104 東京都中央区京橋 2 丁目 8 番地
三菱レイヨン株式会社内
(6949) 弁理士 吉 沢 敏 夫

6. 添付書類の目録

- | | | |
|-----------|-----|----------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 | 方式 第 1 号 |
| (2) 図 面 | 1 通 | |
| (3) 願書副本 | 1 通 | |
| (4) 委任状 | 1 通 | |

明 細 書

1. 発明の名称

塩化ビニル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

- (I) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも 80% (重量%, 以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 99.9~90 部 (重量部、以下同様) と

- (II) (A) 90~85% のメチルメタクリレート (a)、10~45% のアクリル酸エステル (b)、および 0~20% の (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた共重合体 99~81% と (B) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~49% とからなり、(A) 成分の重合系に (B) の単量体成分を添加して重合するか、もしくは (B) 成分の重合系に (A) の単量体成分を添加して重合

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 50-123761

⑬ 公開日 昭 50. (1975) 9.29

⑫ 特願昭 49-11625

⑭ 出願日 昭 49. (1974) 1.28

審査請求 未請求 (全13頁)

庁内整理番号

6843 48
6692 48
6692 48

⑮ 日本分類

250C/21.83
250C/42.18/
250A294

⑯ Int. Cl²

C08L 27/06
C08L 33/12

して得た該重合体に対して 0.1~8% の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少なくとも 9.9% 以上が 20~3000 の粒子径を有する二散重合体 0.1~30 部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. (I) ポリ塩化ビニルもしくは少なくとも 80% 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体またはこれらの混合物 99.9~90 部と

- (II) (A) 90~85% のメチルメタクリレート (a)、10~45% のアクリル酸エステル (b)、および 0~20% の (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた共重合体 99~81% と (B) 90~100% のメチルメタクリレートと 0~10% の共重合可能な単量体とから得られた共重合体 1~49% とからなり、該 (A) および (B) 両単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドした後、該重合体に対して 0.1~8%

の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300 μ の粒子径を有する重合体混合物0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物。

2. 発明の詳細な説明

本発明は良好な加工特性を有する塩化ビニル系樹脂組成物に関し、詳しくは少くとも90%（重量%、以下同様）以上のメチルメタクリレートを含むメチルメタクリレート系成分と、メチルメタクリレート90~55%、アクリル酸エステル10~45%およびこれらと共重合可能な単量体0~20%から得られる重合体成分に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加えて得られる重合体ならびに塩化ビニル系樹脂とから成る良好な加工特性を有する新規な塩化ビニル系樹脂組成物に関する。

ポリ塩化ビニルは各種物理的および化学的性質に優れているために広く用いられているが、加工温度が熱分解温度に近く、成形加工領域が

性が悪いほか、ゲル化速度や深絞り等の加工特性が改善されない。

以上のものに較べるとメチルメタクリレートを主成分とする共重合体を用いた場合は（特公昭40-5311、~~特公昭40-5311~~、~~特公昭40-5311~~）塩化ビニル樹脂組成物のゲル化速度の促進効果が大きく、また高温での引張強度が増大する結果、深絞りが可能となり真空成形、異形押出し等に優れた効果が認められ硬質分野での二次加工性が大巾に改良されるが、反面、未ゲル化物（フィッシュアイ）が発生し易く、押出しフィルム等とした場合、光沢が欠如する等成形品の品質上懸点がある。また、特に軟質の塩化ビニル樹脂に配合した場合は、相溶性を殆んど示さない為に加ポリマーは無数の未ゲル化物となつて点在しこの意味で軟質分野への適用は極めて困難である。

又、上記メチルメタクリレート系共重合体は溶解粘度が高いために、成形時にはトルクが増大し、高速成形が困難なことが大きな欠点であ

る。又、メチルメタクリレート系重合体のガラス転移温度（ T_g ）が高いため、乳化重合にて合成したエマルジョンを蒸析して得られる粉体は1 μ 以下の微粉が多量に生成し、極めて作業性が悪く、生産工程上、種々の困難を伴う。

上記欠点を補うため、懸濁重合により本共重合体を製造した場合は生成粒子が大（約100 μ ）であり、粉体取扱の上極めて有利であるが、懸濁重合によつて製造された共重合体を塩化ビニル系樹脂に配合した場合は粒子のみかけの表面エネルギーが大なるために塩化ビニル系樹脂への分散性が悪く、フツが多発して良好な成形物が得られない。

本発明者等は加工特性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物を得るために、加工助剤の組成や構造に関し、広範囲を検討を行つた結果、少くとも90%以上のメチルメタクリレートを含む共重合体と、メチルメタクリレート90~55%、アクリル酸エステル10~45%およびこれら

と共重合可能な単量体0~20%との共重合体とから得られる二液重合体、あるいは重合体混合物に0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した重合体を用いることによつて硬質のみならず軟質の塩化ビニル樹脂組成物に対しても優れた分散性を有しながら、高速度成形してもトルクが増大せず、かつ、ゲル化速度が速く高温での引張り伸度が大きなどの優れた加工特性が得られることを発見するに至つた。

即ち、本発明組成物は

(I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも80% (重量部、以下同様) 以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体^{の40%以下}と共重合体、またはこれらの混合物99.9~90部 (重量部、以下同様) と

(II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート (a) 10~45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた重合体 (A) 99~51% と

と0~10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1~49%とからなり該(A)および(B)両単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドして該共重合体に対し0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した重合体混合物(II)0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物である。

本発明は塩化ビニル系樹脂本来の特徴を損うことなく更に種々の加工特性を付与し、トルクの増大という本質的な問題点を解決し、しかも硬質塩化ビニルのみならず軟質塩化ビニルへの分散性を改善することによつて軟質分野への加工助剤の進出を可能ならしめた点にその意義がある。

本発明の構成成分(I)の調製法は、次の3つに大別される。

1. メチルメタクリレートとアクリル酸エステル両者を主成分とする共重合体(A)成分)を

(a) 90~100%のメチルメタクリレートと0~10%のこれと共重合可能な単量体とから得られた共重合体1~49%とからなり、(A)成分の重合系に(B)の単量体成分を添加して重合するか、もしくは(B)成分の重合系に(A)の単量体成分を添加して重合した後、該共重合体に対して0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、少くとも95%以上が20~300μの粒子径を有した二液重合体(II)0.1~30部とからなる加工性の良好な塩化ビニル系樹脂組成物；ならびに

(I) ポリ塩化ビニルもしくは少くとも80%以上の塩化ビニルとこれと共重合可能な単量体^{の40%以下}と共重合体又はこれらの混合物99.9~90部と、

(II) (A) 90~55%のメチルメタクリレート (a) 10~45%のアクリル酸エステル (b) および (a) (b) と共重合可能な単量体 (c) とから得られた重合体 (A) 99~51% と

(B) 90~100%のメチルメタクリレート

を乳化重合後、メチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物 (B) 成分) を添加重合するか、もしくはメチルメタクリレートを主成分とする単量体混合物 (B) 成分) を乳化重合後、上記(A)の単量体成分を添加重合するか、もしくは、(A)成分および(B)成分の各単量体成分をそれぞれ別個に乳化重合後、ラテックス状でブレンドする。

2. 上記ラテックスの裏折反応の前、もしくは後で、該共重合体に対して0.1~5%のアニオン性界面活性剤を加え、つづく裏折、固化反応中で裏面粒子の肥大化を進行させる。

即ち、本発明の特徴は、1つは、重合体自体の組成にあり、他の1つは上記組成物の裏面粒子を肥大化させることにより、種々の優れた加工特性を発現させることにある。

まづ重合体の組成について説明する。

構成成分(I)の(A)成分中、メチルメタクリレート (a) が90~55%でアクリル酸エステル (b) が10~45%であることは、本発明の一つの特

微であり、塩化ビニル系樹脂組成物に優れた透明性を与える為の大切な要因である。アクリル酸エステル(b)が45%を超えると塩化ビニル系樹脂との相溶性が低下する結合、塩化ビニル系樹脂との混合物の透明性は著しく悪くなる。しかも、耐熱着色性が悪くなるなどの加工上の問題点をもたらす。

本発明においてメチルメタクリレート(a)を90~55%とすることは、上記からも明らかなように優れた透明性、耐熱着色性ならび分散性を得るための必要条件である。

以上の理由から、アクリル酸エステル(b)は45%以下であるが未ゲル化物の発生を完全に防ぐ為には、少くとも(a)成分中、10%以上が必要である。このことは実施例1,2,3および4の表1,2,3および4に実証されている。

(a)成分が99~51%に対して、(b)成分であるメチルメタクリレートの主成分とする共重合体が1~4%であることも本発明の特徴の一つである。(b)成分が45%以下であることが未

5%以下の量で使用する。単量体(c)としては、例えば、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステル、あるいはジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能性単量体；ならびユープチルメタクリレート、ユーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル等が挙げられる。

(b)成分中、メチルメタクリレートが90~100%であるのは、優れた二次加工性を得るために必要なのであつて、90%未満では分散性、透明性は良好であつても、高温での伸度、ゲル化速度などの二次加工性が悪くなる。(b)成分中のメチルメタクリレートと共重合可能な単量体としては、それぞれの使用目的によつて適宜に使用される。これらの単量体としては、スチレン、不飽和ニトリル、ビニルエステルあるいはユープチルメタクリレート、ユーエチルヘキシルメタクリレート等のメチルメタクリレート以外のメタクリル酸エステル、エチルアクリレート、

ゲル化物が発生し、特に、軟質樹脂との配合に際し分散性が著しく低下する。いわゆる二次加工性を向上する目的でゲル化速度や高温での伸度を大にするために、(b)成分は少くとも1%以上が使用される。1%未満では分散性は良好でも二次加工性が劣る。かくして、(a)成分と(b)成分の相対効果によつて分散性、透明性、および二次加工性に優れた組成物が得られるのである。これらのことは後記の表1および4に実証されている。

(a)成分中のアクリル酸エステル(b)としては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、ユープチルアクリレート、イソブチルアクリレート、ユーエチルヘキシルアクリレート、クロロエチルアクリレート等が挙げられ、これらは単独もしくは二種以上を組合せて用いることができる。これらの中でも、特にエチルアクリレート、ユープチルアクリレートが好ましい。

(a)成分中の(a),(b)と共重合可能な単量体(c)は、本発明の特徴を損わないために各構成要素の20

ユーエチルヘキシルアクリレート、ユープチルアクリレート等のアクリル酸エステル、更にジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート等の多官能単量体である。

上記二成分重合物あるいは重合体混合物は、塩化ビニル系樹脂に配合した場合いかなる重合度においても優れた分散性を示すが、ゲル化特性、真空成形性等の二次加工性の観点からは、ある程度以上の重合度が有利である。例えば0.1g/100ccクロロホルム溶液で25℃で測定した還元粘度が、1.2以上が好ましい。

二成分重合物ならび重合体混合物を合成する際の乳化重合では、乳化剤は通常知られているものが使用でき、また重合開始剤としては、水溶性、油溶性およびレッドックス系の重合開始剤が用いられる。重合度は連鎖移動剤、重合温度等、一般の方法にて任意に調節される。

次に硬質粒子の肥大化について述べる。上に述べた如く、ポリマー組成を定めることによつて二次加工性を中心とする種々の優れた特

性が得られる。しかしすでに述べたようにメチルメタクリレート系の重合体は、それ自体のガラス転移温度が高いために、凝固条件の適正化が狭く凝固粒子が極めて小で、作業性が著るしく悪い他、二次加工性の向上につながる溶融粘度の高さが、反面、成形加工時での押出しトルク増大にむすびつく為、高速成形などには不適であるなどの一次加工性上の大きな問題点がある。

本発明は、これらの問題点を全て解決したものである。即ち、該共重合体に対し0.1~5%の少なくとも一種のアニオン性界面活性剤を加え、凝固硬化させることによつて、凝固粒子の肥大化反応を生じさせ、多くとも95%以上が20~300 μ の粒度分布を有するような重合体を製造することによつて、上記作業性の問題はもちろんのこと押出しトルクの増大という一次加工上の問題点も解決した。

上記現象についての理論的解釈は充分とはいえないが、後添加するアニオン性界面活性剤が

レンスルホン酸ナトリウムとホルムアルデヒドとの縮合物などのアニオン性界面活性剤が用いられる。

添加量はエマルジョン中の重合体に対して0.1~5%が加えられる。0.1%未満では粒子の肥大化反応が進行し難く、又トルクも増大する。5%をこえると、塩化ビニル樹脂に配合した組成物の透明性が損われてくるので好ましくない。

上記アニオン性界面活性剤は適度の水溶液にして重合体ラテックス中に添加し、酸を含む凝固液中で凝固、硬化させるが、重合体ラテックスの凝固後アニオン性界面活性剤を加え、つづいて凝固硬化反応を進行させても、肥大化反応は容易に進行する。

凝固剤としては、使用するアニオン性界面活性剤の種類によつて使い分けられるが、一般に酸単独もしくは、酸、塩併用系が望ましい。

硬化剤としては、上記アニオン性界面活性剤以外にカチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤等を用いることが不可能ではないが、そ

エマルジョン粒子の表層に吸着され、酸を含む凝固の過程中でくりかえされる粒子間の衝突中表層の界面活性剤は容易に中和され、粒子間の凝集反応が進行してゆくのであろう。従つて、 μ 以下の微粉は容易に20 μ 以上の肥大化粒子になる。又上記粒子の表層に残存する中和されたアニオン性界面活性剤は、塩化ビニル系樹脂に配合された場合一種の滑剤としての働きを持つため、成形時でのトルクは増大せず、かくして優れたメチルメタクリレート系の二次加工性を有しながら、一次加工性にも優れる重合体が合成される。

上記アニオン性界面活性剤としては、それぞれの目的に応じて通常知られている全てのものが使用でき、例えば脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、アルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ロジン酸ソーダ塩、フエニルポリエトキシアルキルサルファート塩、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム、リン酸アルキルエステル塩及びナフタ

れぞれ凝固反応の可否、塩化ビニル樹脂への滑性の有無等によりその効果は著るしく小さい。

又、重合体に相溶し、塩化ビニル樹脂と親和性を有する他種のもものが、同様な思想で試みられる。例えば、シオクテルフタレート（以下 α - α -ナ）を多量に用いると粒子の肥大化が生ずるが、上記粒子は、塩化ビニル樹脂に配合すると無数のブツを発生し使用することができない。かくしてアニオン性界面活性剤が最も優れた効果を有する。

上記重合体は乾燥中に二次凝集によつてみかけ上300 μ 以上の凝粒子ができることがあるが、これはみかけ上のもので、アニオン性界面活性剤にて肥大化されたものとは本質的に機構が異なり、ヘンシェルミキサー等で容易に粉砕され、かくして多くとも95%以上が20~300 μ の粒度を有する共重合体を得られる。

次に塩化ビニル系樹脂(II)と(A)成分および(B)成分からなる重合体組成物(I)との混合方法は一般に行われている方法に従つて行うことができ、

制限はない。得られた塩化ビニル系樹脂組成物は安定剤、滑剤、耐衝撃強化剤、可塑剤、着色剤、充填剤、発泡剤等を加え、もしくは加えずに成形に使用できる。

以下実施例について、本発明を詳細に説明する。

実施例

攪拌機および連続冷却器つき反応器に、無水水300部、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部ならびにメチルメタクリレート70部、エチルアクリレート30部、エーオクテルメルカプタンの0.3部とを仕込み、容器内を真空にて置換したのち、攪拌下、反応容器を65℃に昇温し4時間加熱攪拌して反応を完結させた(Ⅱの構成要素の(A)成分に相当)。その後メチルメタクリレート7部とブチルメタクリレート1部との混合物(Ⅱの構成要素の(B)成分に相当)を30分間で連続添加し、添加後、更に1時間30分連続攪拌後、冷却する。更に生成ラテックス中

は300~150μ=14%、150~100μ=8%、100~63μ=17%、63~20μ=16%、20μ以下が48%で概めて微粉が多かった。更に試料(a)の合成手順にならつて10部のメチルメタクリレート、30部のエチルアクリレートを重合後、63部のメチルメタクリレートと7部のブチルメタクリレートとを添加重合したものゝを比較例(2)とした。更に、50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートを重合後、24部のメチルメタクリレートと6部のブチルメタクリレートとの混合物(Ⅲ成分としてはメチルメタクリレート80部、ブチルメタクリレート20部の割合となる)を添加重合して比較例(3)とし、また、同様にして50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートを重合後、21部のメチルメタクリレートと9部のブチルメタクリレートとの混合物(Ⅳ成分としてはメチルメタクリレート70部とブチルメタクリレート30部の割合となる)を添加重合して比較例(4)とした。更に通常の乳

の重合体に対して2%のオレイン酸カリウムを加え、10分間攪拌したのち硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、尹通、水洗、乾燥して試料(a)を得た。同様な操作にて試料(b)、(c)を合成した。但し試料(b)は50部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、この重合系に38部のメチルメタクリレートと2部のブチルメタクリレートの混合物を添加して重合したものであり、また、試料(c)は35部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとを乳化重合後、41部のメチルメタクリレートと4部のブチルメタクリレートの混合物を添加重合させたものである。

発明例(b)の粒度分布を測定したところ、300~150μ=23.1%、150~100μ=23%、100~63μ=31.5%、63~20μ=23%、20μ以下=0.6%であり、発明例(a)(c)もほぼ同様の範囲にあつた。又、2%のオレイン酸カリウムを添加しない以外は、試料(b)と全く同一の方法にて比較例(1)を合成した。粒度

化重合の方法にて30部のメチルメタクリレートと70部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(5))、70部のメチルメタクリレートと30部のエチルアクリレートとの共重合体(比較例(6))ならびポリメチルメタクリレート(比較例(7))を合成した。上記試料を、0.1g/100mlクロロホルム溶液中で55℃にて測定した還元粘度はいずれも3.0~4.0の間であつた。

上記試料の各3部をポリ塩化ビニル(平均重合度、715)/100部、ジブチル錫マレート1.8部、ブチルステアレート1.0部および滑剤0.7部と共にヘンセルミキサーにて混合し、内温120℃にてブレンドを終了し、以下の試験に供した。又、軟質配合としては、ポリ塩化ビニル(平均重合度1100)/100部、ジオクチルフタレート40部、エポキシ系安定剤6部、滑剤0.8部に上記試料4部を入れ、ヘンセルミキサーにて105~110℃迄昇温しブレンドを終了した。

以上の塩化ビニル樹脂組成物を用いて加工性を検討した結果を表1に示した。

以下参照

表1 (A)成分の重合数(分子量)の異なる重合体の例

試料番号	一般重合体の組成 (A)成分—(B)成分				加工特性									
	米10	米9	米8	米7	米6	米5	米4	米3	米2	米1	米0	米9	米8	米7
(1)	70	20	9	1	3.5	A	>60	8.1	0.3	0.3	A	—	—	—
(2)	50	20	25	2	3.6	A	>60	9.0	0.3	0.3	A	—	—	—
(3)	35	30	41	5	3.8	A3	60	9.2	0.3	0.3	A3	—	—	—
(4)	50	30	22	2	3.7	A	>60	8.9	0.3	0.3	A	—	—	—
(5)	10	20	63	7	3.6	0	30	34.8	0.3	0.3	0	—	—	—
(6)	50	30	24	6	3.9	A	60	8.7	1.0	1.0	A	—	—	—
(7)	50	30	21	9	3.5	A	60	8.9	1.2	1.2	A	—	—	—
(8)	30	70	0	0	3.2	A	30	40.1	2.5	2.5	A	—	—	—
(9)	70	30	0	0	3.8	A	55	18.8	1.0	1.0	A	—	—	—
(10)	0	0	100	0	3.5	D	>60	8.0	0.3	0.3	D	—	—	—

米1 メチルメタクリレート

米2 エチルアクリレート

米3 ブチルメタクリレート

米4 $0 = 0.109 / 100 \text{ mg}$ クロロホルム中での粘度 (25℃)

米5 T-ダイ付25号押出機を用いて厚み0.3mmのシートを作成(押出機温度 $0_1 = 130$ 、 $0_2 = 160$ 、 $0_3 = 180$ 、 $0_4 = 190$ 、ダイス $= 190^\circ\text{C}$)し、未ゲル化物の数を肉眼判定した。Aがなし、Dが無数にある場合で、Bはその中間点とする。

米6 上記T-ダイシートを $5 \times 3 \text{ cm}$ に切り、アルミ製のわくで固定後、155℃に加熱したゲナーオープン中に入れ、熱着色の開始時間を測定した。

米7 上記T-ダイシートを155℃にて加圧プレスして厚さ3mmのプレス板を作成し、JIS Y-1714に準じて硬度を測定した。硬度が小さい程、透明性に優れている。

米8 フラベンダープラスチックローダーを用いて、混練

り温度190℃、回転数30rpm、充填量40g、予熱5分の条件下で混練り抵抗が最大値を示す際の時間(分)を測定した。時間が短い程ゲル化が早く加工が容易であることを示す。

米9 米8と同一条件にて示すトルクの最大値を測定トルクの小さい組成形時の押出しトルクが小。

米10 6インチロールを用い、160×155℃の条件にて10分間混練後、得られたロールシートを165℃×10分の条件で加圧成形し、得られたプレス板中の未ゲル化物を肉眼判定した。Aが分散性の良いもの、Dは未ゲル化物が多数認められるもので、B、Cはその中間点である。

この結果より、本発明例は、(A)成分中のエチルアクリレートが優位量である比較例(4)あるいは(B)成分中のメチルメタクリレート含量が90%未満である比較例(3)、(5)あるいは一般重合体(比較例、(4)(5)(7))に比べて分散性、透明性、熱着色性ならびゲル化特性のいずれにおいても優ることが明らかである。又、比較例(4)より、本発明例の粘度特性に対するオレイン酸カリウ

△の効果および、トルクの減少への効果が明らかである。

実施例 2

実施例1と同様な反応容器を用い、無水水200部、ジアルキルスルホ琥珀酸エステルソーダ塩1.5部、過硫酸アンモニウム0.2部、ならびメチルメタクリレート80部、ユーブチルアクリレート20部、ユーブチルメルカプタン0.01部とを仕込み窒素下65℃にて4時間連続攪拌し、重合を完結させた(Ⅳ成分)。同様な条件下で9.5部のメチルメタクリレートと5部のエチルアクリレートとの共重合体を合成した(Ⅵ成分)。

上記(Ⅳ)成分のラテックスの70部と(Ⅵ)成分のラテックス30部とをラテックス状で混合後、4部のステアリン酸ソーダを加え、塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて澱粉し試料(Ⅳ)を調製した。従つて、最終生成物(Ⅳ)はメチルメタクリレート56部とユーブチルアクリレート14部の(Ⅳ)成分とメチルメタクリレート28.5部とエ

レート28部とユーブチルアクリレート42部の(Ⅳ)成分とメチルメタクリレート28.5部とエチルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分とからなる比較例(Ⅳ)を、更に、20部のメチルメタクリレートと80部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部と上記(Ⅵ)成分共重合体30部とからメチルメタクリレート14部、ユーブチルアクリレート56部の(Ⅳ)成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分とからなる比較例(Ⅴ)をそれぞれ調製した。

又、9.5部のメチルメタクリレートと5部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部(Ⅳ成分)および上記(Ⅵ)成分共重合体30部とから、最終生成物がメチルメタクリレート66.5部、ユーブチルアクリレート3.5部の(Ⅳ)成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分とからなる比較例(Ⅵ)を調製した。上記において、ラテックス混合物を塩化アルミニウムおよび硫酸を用いて塩析する際試料(Ⅳ)、(Ⅴ)、(Ⅵ)および比較例(Ⅵ)は極めて容易に

特開 昭50-123761(8)

チルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分との重合体混合物である。同様にして、60部のメチルメタクリレートと40部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部を30部の上記(Ⅵ)成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物がメチルメタクリレート43部とユーブチルアクリレート28部の(Ⅳ)成分とメチルメタクリレート28.5部、エチルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分との重合体混合物からなる試料(Ⅵ)を調製した。更に90部のメチルメタクリレートと10部のユーブチルアクリレートとの共重合体70部を30部の上記(Ⅵ)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート63部とユーブチルアクリレート7部の(Ⅳ)成分と、メチルメタクリレート28.5部とエチルアクリレート1.5部の(Ⅵ)成分との重合体混合物からなる試料(Ⅶ)を調製した。また同様な操作にて、40部のメチルメタクリレートと60部のユーブチルアクリレートとの共重合体の70部と上記(Ⅵ)成分共重合体の30部とから最終生成物がメチルメタクリ

塩析し、乾燥後の粒度も試料(Ⅵ)とほぼ同一で良好であつたが、比較例(Ⅳ)、(Ⅴ)では、混合物の見掛けのガラス転移温度が常温以下になる為に常温で塩析しても、凝固物は凝結し、フレーク状を呈した為に、乾燥後はクラフシャーにて粉砕してその特性を調べた。

以下係日

表 2 (A)成分と(B)成分との重合体混合物の例

試料 番号	重合体混合物の組成				(A)成分 + (B)成分	加工性					
	MMA 米//	BMA	MMA	BA		未ゲル 化物	熱着色 性(分)	色 価 (%)	ゲル化時 間(分)	最大粘度 (1000)	軟化分 散性
実例											
(a)	56	14	25.5	1.5		A	>60	5.5	0.3	5.1	A
(b)	42	28	25.5	1.5		A	60	9.3	0.3	5.0	A
(c)	63	7	25.5	1.5		AB	>60	5.2	0.3	5.0	AB
比較例											
(d)	28	43	25.5	1.5		A	40	25.5	0.5	—	A
(e)	14	56	25.5	1.5		A	25	36.2	0.6	—	A
(f)	66.5	3.5	25.5	1.5		B	>60	5.2	0.3	—	O

固して最終生成物がメチルメタクリレート72部、 α -ブチルアクリレート18部の(A)成分とメチルメタクリレート9.5部と0.5部の β -エチルヘキシルメタクリレート(B)成分)からなる試料(a)を調製した。同様にして、上記(A)成分共重合体の5.5部を4.5部の(B)成分共重合体と混合して最終生成物が、メチルメタクリレート44部、 α -ブチルアクリレート11部の(A)成分とメチルメタクリレート22.25部、 β -エチルヘキシルメタクリレート2.25部の(B)成分とからなる試料(b)を調製した。試料(a)は実施例2で用いたものと同一である。

又、上記(A)成分共重合体の30部を70部の(B)成分共重合体とラテックス状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート28部、 α -ブチルアクリレート6部の(A)成分と、メチルメタクリレート66.5部、 β -エチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(f)を、更に、20部のメチルメタクリレートと80部の α -ブチルアクリレートとの共重合体

特開 昭50-123761(B)

(A)成分中の α -ブチルアクリレートの量の多い比較例(g)に較べると、本発明例(d)、(e)、(f)は粘度が少なく、透明性に優れており、熱着色性も優れる他、ゲル化時間も短かく加工性に優れる。又、本発明例(f)、比較例(g)より(A)成分中少なくとも10%以上の α -ブチルメタクリレート(この場合は最終生成物中の α -ブチルメタクリレートが7%以上)が未ゲル化物の発生を防ぐために必要である。

実施例 3

実施例1と同様な乳化剤、触媒、反応容器等を用いて、80部のメチルメタクリレートと20部の α -ブチルアクリレートとの共重合体(A)成分)ならびに、9.5部のメチルメタクリレートと5部の β -エチルヘキシルメタクリレートとの共重合体(B)成分)とをそれぞれ乳化重合法によつて合成した。この共重合体(A)成分)の90部と、10部の(B)成分)の共重合体とをラテックス状で混合後、3部のポリオキシエチレンアルキルエーテルフォスフエートを加え、濃

の30部を70部の上記(B)成分共重合体と混合し、最終生成物がメチルメタクリレート6部、 α -ブチルアクリレート24部の(A)成分とメチルメタクリレート66.5部、 β -エチルヘキシルメタクリレート3.5部の(B)成分とからなる比較例(10)を調製した。又、80部のメチルメタクリレートと20部の α -ブチルアクリレートとの共重合体を硫酸と塩化アルミニウムを用いて塩析し、その70部と上記(B)成分共重合体を別個に塩析した30部とをヘンシェルミキサーを用いて粉束状で混合し、最終生成物が、メチルメタクリレート28部、 α -ブチルアクリレート6部の共重合体とメチルメタクリレート22.25部、 β -エチルヘキシルメタクリレート2.25部の共重合体との粉体混合物からなる比較例(11)を調製した。

以上の試料について、実施例1と同様な操作で、塩化ビニル樹脂との混合物の加工性を検討し、結果を表3に示した。

表 3

試料 番号	成分 (A)成分 + (B)成分	加工特性					
		未ゲル 化物	着色 性	屈折 率	ゲル化率 (%)	最大トル ク (kg.cm)	軟化性
	MMA 30A + MMA 20B 米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3
実例							
(1)	72 12 9.5 0.5	A	>60	9.0	0.2	8.5	A
(2)	54 14 25.5 1.5	A	>60	8.8	0.2	8.5	A
(3)	44 11 43.25 3.25	AB	>60	8.2	0.2	8.2	AB
比較例							
(4)	36 4 64.5 3.5	0	>60	8.2	0.2	—	B
(10)	6 24 44.5 3.5	AB	30	39.6	0.4	—	AB
(11)	54 14 25.5 1.5	B	60	12.1	0.6	—	0

米 / 3 ユーエチルヘキシルアクリレート

実施例 *

実施例 / と同じ反応条件下にて、まず 9.6 部のメチルメタクリレートと 0.4 部のユーブチルアクリレートとを混合させた (A) 成分。次に 70 部のメチルメタクリレートと 30 部のユーエチルヘキシルアクリレートとの混合物を 1 時間おき下し、更に、* 部のアルキルベンゼンスルホン酸ソーダを加え、凝固して二液混合物 (1) を得た。

同様に操作にて 36.4 部のメチルメタクリレートと 1.6 部のユーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート 80 部、ユーエチ

ルヘキシルアクリレート 20 部との混合物を添加混合させて試料 (1) を、又、* 3.2 部のメチルメタクリレートと 2.3 部のユーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート 30 部とユーエチルヘキシルアクリレート 20 部との混合物を添加混合させて、試料 (2) をそれぞれ合成した。同様に操作にて、44.5 部のメチルメタクリレートと 5.5 部のユーブチルアクリレートとを混合後、メチルメタクリレート 10 部とユーブチルアクリレート 20 部との混合物を添加混合して比較例 (13) を、又、7.6 部のメチルメタクリレートと * 部のユーブチルアクリレートとを混合後 30 部のユーエチルヘキシルアクリレートを添加混合させて比較例 (14) を合成した。実施例 / と同様に操作にて加工性を検討し結果を表 3 に示した。

表 4 (A) 成分の混合後、(B) 成分の添加混合物の例

試料 番号	成分 (A)成分 + (B)成分	加工特性					
		未ゲル 化物	着色 性	屈折 率	ゲル化率 (%)	最大トル ク (kg.cm)	軟化性
	MMA 30A + MMA 20B 米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3	米 / 3
実例							
(1)	9.5 0.5 90 20	A	>60	8.5	0.2	8.3	A
(2)	25.5 1.5 80 30	A	>60	8.8	0.2	8.2	A
(3)	43.25 3.25 35 30	A	60	8.4	0.2	8.2	A
比較例							
(13)	44.5 3.5 10 20	AB	85	32.8	0.4	—	B
(14)	7.6 4 0 20	AB	30	37.8	0.6	—	B

米 / 3 ユーエチルヘキシルアクリレート

(4)成分中、3-エチルヘキシルアクリレートが優位量の場合、すなわち、比較例(1)は特に優位が大で透明性が劣るほか、熱着色性に劣る。比較例(1)についても同様である。これとは対照的に、3-エチルヘキシルアクリレートが5%を越えない本発明例は全ての加工特性において比較例に優っている。

実施例 3

実施例3と同様な条件で表3に示すような重合体混合物(1)、(2)、(3)、(4)、(5)を合成し、加工特性を検討した結果を表3に示した。いずれも加工性は良好であった。

表 3

実施例	重合体混合物の組成										加工特性		
	(1) 成分					(2) 成分					未ゲル化率 (%)	ゲル化時間 (分)	最大トルク (kg/cm)
	MEA	EA	AE	SE	DEMA	MEA	EA	AE	SE	DEMA			
(1)	50	20	-	-	-	35.5	1.5	-	-	-	2.3	0.3	4.0
(2)	50	15	5	-	-	35.5	1.5	-	-	-	2.6	0.3	4.1
(3)	50	15	-	5	-	35.5	1.5	-	-	-	10.5	0.3	4.3
(4)	50	5	-	-	15	35.5	1.5	-	-	-	2.3	0.3	4.0
(5)	49.9	20	-	-	-	35.5	1.5	-	-	0.1	2.3	0.3	4.1

MEA: 3-エチルヘキシルアクリレート
EA: エチルアクリレート
AE: 1-エチル-3-メチルブタジエン
SE: 1,2-エチル-3-メチルブタジエン
DEMA: 1,2-ジエチル-3-メチルブタジエン

実施例 4

実施例4と同様な条件にて表4に示すような二重重合物(1)、(2)、(3)、(4)を合成し、加工特性を検討した結果を表4に示した。いずれも加工性は良好であった。

以下依り

表 4

実施例	二重重合物の組成										加工特性		
	(1) 成分					(2) 成分					未ゲル化率 (%)	ゲル化時間 (分)	最大トルク (kg/cm)
	MEA	DEMA	EA	AE	SE	MEA	EA	AE	SE	DEMA			
(1)	56	16	-	-	-	35.5	1.5	-	-	-	2.6	0.3	4.3
(2)	56	16	-	-	-	35.5	-	1.5	-	-	9.1	0.3	4.3
(3)	56	16	-	-	-	35.5	-	-	1.5	-	8.9	0.3	4.3
(4)	56	16	-	-	-	35.5	-	-	-	0.1	9.5	0.3	4.3

実施例 7

実施例 7 と同様の操作にて、3.8 部のメチルメタクリレート 2 部のブチルアクリレートと共に重合後、更に、4.5 部のメチルメタクリレート 1.8 部のブチルアクリレートの混合物を添加重合させる。得られたエマルジョンを硫酸および塩化アルミニウムを含む液中に凝析後つづいて固形分に対して 0.1 部のオレイン酸カリウムを加え、つづいて加熱し凝固反応を進行させて試料 (v) を得た。同様の操作にて 2 部のオレイン酸カリウムを加え試料 (vi) を、5 部のオレイン酸カリウムを加え試料 (vii) を、0.05 部のオレイン酸カリウムを加え比較例 (15) を、6 部のオレイン酸カリウムを加え比較例 (16) を合成し、オレイン酸カリウムを加えない場合を比較例 (14) としてその時の粒度分布と加工特性との関係を表 7 に示した。

	二液重合物の組成		粒度分布 (%)		平均粒径 (μm)	最大粒径 (μm)
	成分 (A) 成分 (B)	成分 (A) 成分 (B)	成分 (A) 成分 (B)	成分 (A) 成分 (B)		
比較例 (14)	3.8 2	4.5 1.8	0	0.05	45.0 16.1 17.0 6.9 14.0	9.1
比較例 (15)	3.8 2	4.5 1.8	0	0.05	21.0 37.0 20.3 5.9 14.0	6.8
試料 (vi)	3.8 2	4.5 1.8	0.1	0.1	4.2 3.2 3.0 1.8 15.8	4.3
試料 (vii)	3.8 2	4.5 1.8	3	3	0.5 3.3 31.3 2.3 22.1	4.0
比較例 (16)	3.8 2	4.5 1.8	5	5	0.1 2.3 30.8 2.3 22.1	3.9
比較例 (16)	3.8 2	4.5 1.8	6	6	0.1 20.3 30.2 26.3 35.9	18.6

以上から明らかなように、オレイン酸カリウムが 0.1 部未満 (比較例 (14) (15)) では 20 μm 以下の微粉が多く、又、塩化ビニル樹脂と混合した後の溶解トルクが大である。添加量が 5 μm をとえると (比較例 (16))、塩化ビニル樹脂に配合した場合の透明性が著しく損われる。

本発明例は全ての性質を満足させる。

実施例 8

本発明例によつて得られる種々の加工特性について、例として実施例 7 で合成した試料 (v) を用いた場合の検討結果を以下に示す。試料 (v) を含まぬ場合を比較例としてある。

1) 実施例 7 に示した条件にて 2.5 μm 押出機にて成形したターゲイシート 1 mm 厚に加圧プレスし、ダンベル試片を作製して 1.25 μm にて引張試験 (引張速度 50 mm/分、試片 20 mm) を行つた。試料 (v) を含まない場合の伸度が 200 % であるのに対して試料 (v) を 2 部含む試料は 455 % の伸度を示した。

2) 更に加圧プレス板を 160 μm に加温後、真

空成形をおこなつたところ、試料 (v) を含まぬものは簡単に破れ成形不能であつたが、試料 (v) を 2 部含む試料は深絞りが可能であつた。

3) ポリ塩化ビニル (平均重合度 71.5) 90 部、エポキシ樹脂 (メチルメタクリレート、ブタジエン、スチレン共重合樹脂、メタブレン 0-200、三岐レイヨン E.E 製) 10 部、およびオクテチル銅メルカプタド系安定剤 1.5 部、エポキシ系安定剤 1.5 部、ブチルステアレート 1.0 部、脂肪族のポリグリコールエステル 0.5 部に試料 (v) を 1 部混合し、40 μm のブロー成形機を用いてブロー成形性のテストをおこなつたところ、試料 (v) を含む場合は 5 時間運転してもブローボトルの表面は、美事な光沢があり、スクリー回転数を増加しても成形トルクはほぼ一定であつた。比較例 (vi) を用いた場合はスクリー回転数の増加と共にトルクが増大し生産性は向上しなかつた。一方、試料 (v) を含まぬものは運転開始後、約 1 時間でボトルの表面が肌荒れしフローマー

クが顕著になつた。即ち、試料(v)を混合することにより長時間、高速度にて安定な運転が可能である。

4) 塩化ビニル樹脂(平均重合度1200) 100部、鉛系安定剤2.2部、ブチルステアレート0.7部、ステアリン酸0.3部および市販の耐熱性衝撃性改質材10部と共に試料(v)を1部混合し、*0#押出機にて中空パイプを成形したところ、表面つやの良く、ゲル化の進んだパイプが長時間に渡つて成形できた。試料(v)を含まぬものはフロマーの多い光沢のないパイプを与えた。

5) 実施例1に示した軟質配合にて試料(v)を3部含むロールシートを同様な条件で作成後、2mm厚に加圧プレスし、テンベル試片となして50℃にて引張り試験をおこなつたところ強度、伸度共に試料(v)を含むものが大であつた。

特許出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁護士 吉沢敏夫

7 前記以外の発明者

広島県大竹市黒川3丁目3-6 中浜アパートE-1-2号
兼田 一夫

広島県大竹市黒川3丁目3-6 中浜アパートE-05号
長谷川 肇

広島県大竹市黒川3丁目1-3-401 中浜アパート
兼田 正弘

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.